

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-200607

(43)Date of publication of application : 18.07.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2000-034195

(71)Applicant : NGK INSULATORS LTD

(22)Date of filing : 20.11.1998

(72)Inventor : NEMOTO HIROSHI  
TAKAHASHI MICHIO  
KITO MASANOBU

(30)Priority

Priority number : 10197853

Priority date : 13.07.1998

Priority country : JP

## (54) LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a lithium secondary battery using a lithium-transition metal compound oxide as a positive-electrode active material, and having small internal resistance and good charging/discharging cycle characteristics.

**SOLUTION:** Two or more kinds of elements (including at least Ti) selected from among Li, Fe, Mn, Ni, Mg, Zn, B, Al, Co, Cr, Si, Ti, Sn, P, V, Sb, Nb, Ta, Mo, and W are substituted for part of a transition element, Co or Ni, contained in lithium cobaltate ( $\text{LiCoO}_2$ ) or lithium nickelic oxide ( $\text{LiNiO}_2$ ) used as a positive-electrode active material. M is a substitution element,  $M \neq \text{Co}$  or  $\text{Ni}$ , and Z stands for a substitution quantity.

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-200607

(P2000-200607A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000.7.18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
4/02		4/02	C
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-34195(P2000-34195)	(71) 出願人	000004064
(62) 分割の表示	特願平10-331449の分割		日本碍子株式会社
(22) 出願日	平成10年11月20日 (1998.11.20)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号
(31) 優先権主張番号	特願平10-197853	(72) 発明者	根本 宏
(32) 優先日	平成10年7月13日 (1998.7.13)		愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		本碍子株式会社内
		(72) 発明者	高橋 道夫
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
			本碍子株式会社内
		(72) 発明者	鬼頭 賢信
			愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日
			本碍子株式会社内
		(74) 代理人	100088616
			弁理士 渡邊 一平

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池

## (57) 【要約】

【課題】 リチウム遷移金属複合酸化物を正極活物質として用いた、内部抵抗が小さく、充放電サイクル特性の良好なリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質として用いるコバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) もしくはニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) 中の遷移元素 Co もしくは Ni の一部を、Li、Fe、Mn、Ni、Mg、Zn、B、Al、Co、Cr、Si、Ti、Sn、P、V、Sb、Nb、Ta、Mo、Wの中から選ばれた2種類以上の元素 (但し、少なくとも Ti を含む) で置換した。但し、Mは置換元素で  $M \neq \text{Co}$  又は  $\text{Ni}$ 、Zは置換量を表す。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) もしくはニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) 中の遷移元素  $\text{Co}$  もしくは  $\text{Ni}$  の一部を、 $\text{Li}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$  の中から選ばれた 2 種類以上の元素 (但し、少なくとも  $\text{Ti}$  を含む) で置換してなる  $\text{LiM}_2\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$  又は  $\text{LiM}_2\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$  (但し、 $\text{M}$  は置換元素で  $\text{M} \neq \text{Co}$  又は  $\text{Ni}$ 、 $z$  は置換量を表す。) を正極活物質として用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項 2】 当該置換元素  $\text{M}$  が、 $\text{Li}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$  の中から選ばれた 2 種類以上の元素であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池。

【請求項 3】 2 種類以上の当該置換元素  $\text{M}$  を含む  $\text{LiM}_2\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$  中の当該遷移元素  $\text{Co}$  の一部が、更に、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$  の中から選ばれた少なくとも 1 種以上の元素で置換されたものであることを特徴とする請求項 2 記載のリチウム二次電池。

【請求項 4】 2 種類以上の当該置換元素  $\text{M}$  を含む  $\text{LiM}_2\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$  中の当該遷移元素  $\text{Ni}$  の一部が、更に、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cr}$  の中から選ばれた少なくとも 1 種以上の元素で置換されたものであることを特徴とする請求項 2 記載のリチウム二次電池。

【請求項 5】 当該置換量  $z$  と当該遷移元素  $\text{Co}$  又は  $\text{Ni}$  の量  $X$  との比  $z/X$  が、 $0.005 \leq z/X \leq 0.3$  の関係を満足することを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 6】 当該コバルト酸リチウムもしくはニッケル酸リチウムにおけるコバルトもしくはニッケルの一部を置換する当該置換元素  $\text{M}$  の平均価数が 3 であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 7】 当該置換量  $z$  が、 $0.005 \leq z \leq 0.3$  の範囲内にあることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 8】 当該置換量  $z$  が、 $0.05 \leq z \leq 0.3$  の範囲内にあることを特徴とする請求項 7 に記載のリチウム二次電池。

【請求項 9】 当該  $\text{LiM}_2\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$  もしくは  $\text{LiM}_2\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$  が、所定比に調整された各元素の塩及び/又は酸化物の混合物を、酸化雰囲気、 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  の範囲で、5 時間～50 時間かけて焼成し、得られたものであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか一項に記載のリチウム二次電池。

【請求項 10】 当該  $\text{LiM}_2\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$  もしくは  $\text{LiM}_2\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$  が、2 回以上の焼成を行って合成され、かつ、次段階での焼成温度を前段階の焼成温度よりも高くして得られたものであることを特徴とする請求項 9 記

載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、携帯型電子機器の作動電源、電気自動車あるいはハイブリッド電気自動車等のモータ駆動電源として使用される二次電池のなかで、リチウム遷移元素複合酸化物を正極活物質として用いた、内部抵抗が小さく、充放電サイクル特性の良好なリチウム二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、携帯電話、VTR、ノート型コンピュータ等の携帯型電子機器の小型軽量化が加速的に進行しており、その電源用電池としては、正極活物質にリチウム遷移元素複合酸化物を、負極活物質に炭素質材料を、電解液に  $\text{Li}$  イオン電解質を有機溶媒に溶解した有機電解液を用いた二次電池が用いられるようになってきている。

【0003】 このような電池は、一般的にリチウム二次電池、もしくはリチウムイオン電池と称せられており、エネルギー密度が大きく、また単電池電圧も約 4 V 程度と高い特徴を有することから、前記携帯型電子機器のみならず、最近の環境問題を背景に、低公害車として積極的な一般への普及が図られている電気自動車あるいはハイブリッド電気自動車のモータ駆動電源としても注目を集めている。

【0004】 このようなリチウム二次電池においては、その電池容量や充放電サイクル特性 (以下、「サイクル特性」という。) は、使用する正極活物質の材料特性に依存するところが大きい。正極活物質として用いられるリチウム遷移元素複合酸化物には、具体的には、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) やニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガ酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 等がある。

【0005】 ここで、 $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{LiNiO}_2$  は、 $\text{Li}$  容量が大きく、単純な構造であり可逆性に優れ、また、イオン拡散に優れた二次元層状構造を有している等の特徴を有している。しかしその一方で、 $\text{LiCoO}_2$  については、 $\text{Co}$  の産出地が限られており、また産出量が決して多いとは言えず高価であるため、汎用的なリチウム二次電池に用いるにはコスト面での問題があり、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  と比較すると出力密度が小さいという問題がある。また、 $\text{LiNiO}_2$  については、 $\text{Ni}$  の 3 価の状態が比較的不安定なために化学両論組成の化合物の合成が困難であり、また、 $\text{Li}$  の脱離量が多くなった場合に、 $\text{Ni}$  が 2 価の状態に遷移するとともに酸素を放出して  $\text{NiO}$  となり、電池として機能しなくなるばかりでなく、酸素放出による電池破裂の危険が生ずる等の問題がある。

【0006】 これに対し、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  は原料が安価であり、また、出力密度が大きく、電位が高いという特

徴がある。しかしながら、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を正極活物質として用いた場合には、充放電サイクルの繰返しに伴って徐々に放電容量が減少し、良好なサイクル特性が得られないという問題がある。これは $\text{Li}^+$ の挿入・脱離によって結晶構造が非可逆的に変化することによる正極容量の減少に起因するところが大きいと考えられている。

【0007】 このように、 $\text{LiCoO}_2$ 等のリチウム遷移元素複合酸化物は、それぞれが正極活物質としての長所と短所とを併せ持っていることから、一律にどの物質を用いなければならないというのではなく、用途に適した特性を発揮できる正極活物質を、適宜、取捨選択して用いることが望ましいと考えられる。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、正極活物質の種類にかかわらず、電池の内部抵抗が小さいことは、電池特性上好ましいことであり、この内部抵抗の低減に当たって正極活物質の抵抗（電子伝導抵抗）を低減すること、換言すれば電子伝導性を向上させることは、全ての正極活物質に共通の解決課題である。特に、電気自動車等のモータ駆動用電源として用いられる大容量のリチウム二次電池においては、電池の内部抵抗を低減することは、加速、登坂等に必要大な電流出力を得て、また、充放電効率を高めるために非常に重要である。

【0009】 そこで従来から、正極活物質にアセチレンブラック等の導電性微粒子を添加して電子伝導性を改良し、電池の内部抵抗を低減する試みが行われている。これは上述したリチウム遷移元素複合酸化物は、リチウムイオン伝導性と電子伝導性とを併せ持つ混合導電体であるが、その電子伝導性が必ずしも大きなものとは言えないことに起因する。

【0010】 しかし、アセチレンブラックの添加は、正極活物質の充填量を減少させるために電池容量を低下させる問題がある。また、アセチレンブラックはカーボンの一種であって半導体であるため電子伝導性の向上にも限界があると考えられる。更に、アセチレンブラックは嵩高く、電極板の作製上、取り扱い難い等の問題もある。従って、その添加量は、内部抵抗の低減というプラスの効果と、電池容量の低下というマイナスの効果、製造の容易さ等を比較考量して、適量に設定されることとなる。

【0011】 さて、上述したようにアセチレンブラックを添加した場合には、アセチレンブラックが正極活物質粒子の表面においてのみ存在しているために、正極活物質粒子間の電子伝導性の向上に寄与しているものの、正極活物質粒子内部の電子伝導性の向上には寄与していない。このように、従来は、正極活物質の電子伝導性を改善するに当たって、正極活物質粒子間の電子伝導性のみが着目され、電池反応時の正極活物質粒子内における $\text{Li}^+$ の拡散と電子伝導性との関係が問題とされていなかった。

【0012】 つまり、正極活物質粒子からの $\text{Li}^+$ の脱離や正極活物質粒子への $\text{Li}^+$ の挿入は、正極活物質粒子内において $\text{Li}^+$ が拡散し、これに伴って同時に正極活物質粒子内において電子の移動が起こることによって進行するものであって、このとき正極活物質粒子内の電子伝導性が小さいと、 $\text{Li}^+$ の拡散が起こり難くなり、 $\text{Li}^+$ の脱離／挿入速度、即ち、電池反応速度が遅くなって内部抵抗が大きくなることが、何ら考慮されていなかった。

【0013】 発明者らはこの点に着目し、 $\text{Li}^+$ の正極活物質内での拡散が良好に進むように正極活物質自体の電子伝導性を向上させることで正極活物質自体の抵抗を低減しつつ、同時に、アセチレンブラックの添加量を増量することなくして電池を組んだときに、その電池の内部抵抗が低減されるように鋭意検討を行い、本発明に到達した。

【0014】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明によれば、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )もしくはニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )中の遷移元素 $\text{Co}$ もしくは $\text{Ni}$ の一部を、 $\text{Li}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ の中から選ばれた2種類以上の元素（但し、少なくとも $\text{Ti}$ を含む）で置換してなる $\text{LiMzCo}_{1-z}\text{O}_2$ 又は $\text{LiMzNi}_{1-z}\text{O}_2$ （但し、 $\text{M}$ は置換元素で $\text{M} \neq \text{Co}$ 又は $\text{Ni}$ 、 $\text{Z}$ は置換量を表す。）を正極活物質として用いたことを特徴とするリチウム二次電池、が提供される。

【0015】 本発明においては、置換元素 $\text{M}$ として、上述した元素群の中から、特に $\text{Li}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ の中から選ばれた2種類以上の元素を選択することが好ましい。こうして得られる2種類以上の置換元素 $\text{M}$ を含む $\text{LiMzCo}_{1-z}\text{O}_2$ 中の遷移元素 $\text{Co}$ の一部を、更に $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$ の中から選ばれた少なくとも1種以上の元素で置換すること、また、2種類以上の置換元素 $\text{M}$ を含む $\text{LiMzNi}_{1-z}\text{O}_2$ 中の遷移元素 $\text{Ni}$ の一部を、更に、 $\text{Al}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cr}$ の中から選ばれた少なくとも1種以上の元素で置換することも好ましい。また、コバルト酸リチウム( $\text{LiCoO}_2$ )もしくはニッケル酸リチウム( $\text{LiNiO}_2$ )においては、置換元素 $\text{M}$ の置換量 $\text{Z}$ と、元の遷移元素 $\text{Co}$ 又は $\text{Ni}$ の量 $\text{X}$ との比 $\text{Z}/\text{X}$ が、 $0.005 \leq \text{Z}/\text{X} \leq 0.3$ の条件を満足することが好ましい。

【0016】 本発明において、コバルト酸リチウムもしくはニッケル酸リチウムにおけるコバルトもしくはニッケルの一部を置換する置換元素 $\text{M}$ の平均価数は3であることが好ましい。但し、置換元素 $\text{M}$ の全てが3価のイオン価数を有する場合は除外される。ここでの置換量 $\text{Z}$ は、 $0.005 \leq \text{Z} \leq 0.3$ の範囲内にあることが好ま

しく、 $0.05 \leq Z \leq 0.3$  の条件を満たせば、更に好ましい。

【0017】 上述した本発明のリチウム二次電池に用いられる  $\text{LiM}_2\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$  又は  $\text{LiM}_2\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$  は、所定比に調整された各元素の塩及び／又は酸化物の混合物を、酸化雰囲気、 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  の範囲で、5時間～50時間かけて焼成することで合成される。このとき、焼成を2回以上に分けて行い、次段階での焼成温度を前段階の焼成温度よりも高くして合成を行う方法も好適に採用される。なお、複数回の焼成を行う場合には、最終焼成の焼成条件を、酸化雰囲気、 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 、5時間～50時間とする。

#### 【0018】

【発明の実施の形態】 本発明のリチウム二次電池においては、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) もしくはニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) 中の遷移元素  $\text{Co}$  もしくは  $\text{Ni}$  の一部を、2種類以上の元素で置換してなる  $\text{LiM}_2\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$  又は  $\text{LiM}_2\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$  を正極活物質として用いる。ここで、 $M$  は置換元素を表すが、置換元素  $M$  は遷移元素  $\text{Co}$  又は  $\text{Ni}$  とは異なる種類のものであり、 $Z$  は置換量を表している。厳密には、置換元素  $M$  は2種類以上であるから、正極活物質の化学式は、 $n$  種類の元素による置換に対して、 $\text{Li}((\text{M}_1)_{x_1}(\text{M}_2)_{x_2} \cdots (\text{M}_n)_{x_n})_z(\text{Co} \text{ 又は } \text{Ni})_{1-z}\text{O}_2$  ( $\text{M}_1, \text{M}_2, \dots, \text{M}_n$  はそれぞれ異なる元素、 $x_1 \sim x_n$  の総和は1) と表される。なお、本発明におけるこのような複数の元素による元素置換を、以降「複合置換」と呼ぶこととする。

【0019】 置換元素  $M$  としては、少なくとも  $\text{Ti}$  は必須であり、その他に、 $\text{Li}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{B}, \text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Si}, \text{Sn}, \text{P}, \text{V}, \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}, \text{Mo}, \text{W}$  の中から1種類以上の元素が選ばれる。これらの元素は、Acta Cryst. (1976), A32, 751 記載の SHANNON 氏によるイオン半径にヒューム・ロザリーの規則を適用し、空間群  $R(-3)m$  (「-」は回反を示す。) 又は  $Fd3m$  (スピネル構造) において置換される遷移元素  $\text{Me}$  のイオン半径に対して、酸素に対する配位数が遷移元素  $\text{Me}$  と同じであって置換元素  $M$  の平均イオン半径が遷移元素  $\text{Me}$  のイオン半径の  $\pm 15\%$  以内にあり、かつ、放射性元素や気体、毒性の大きいものでないという条件を満足する元素の組み合わせを選出することで決定された。ここで、遷移元素  $\text{Me}$  としては本発明で用いられる  $\text{Co}, \text{Ni}$  を基準としている。

【0020】 置換元素  $M$  の平均イオン半径とは、2種類以上の元素のイオン半径の平均値をいい、各元素の存在比率を考慮して決定される。本発明においては、置換元素  $M$  の全てのイオン半径が遷移元素  $\text{Me}$  のイオン半径の  $\pm 15\%$  の範囲内にあることは好ましいが、このような条件を満たさない場合、例えば、1の置換元素  $\text{M}_1$  の

イオン半径が遷移元素  $\text{Me}$  のイオン半径の  $+15\%$  を外れて大きく、2の置換元素  $\text{M}_2$  のイオン半径が、遷移元素  $\text{Me}$  のイオン半径の  $-15\%$  を外れてより小さい場合であっても、置換元素  $\text{M}_1$  と  $\text{M}_2$  の平均イオン半径が、遷移元素  $\text{Me}$  のイオン半径の  $\pm 15\%$  の範囲内に収まれば複合置換が可能である。

【0021】 但し、 $\text{Li}$  を用いた場合には、例外的に、上述したイオン半径に関する条件を満足しない場合であっても置換元素  $M$  として用いることができる。これは、イオン半径は上述した SHANNON によるものの他にも Polling 等によるものがあるが、これらの規定値に大きな差があり、 $\text{Li}$  のイオン半径についてのみは指標自体に問題があることや、 $\text{Li}$  は元々の構成元素であって、 $\text{Li}$  を固溶させることが実験的に可能であることが理由として挙げられる。

【0022】 なお、置換元素  $M$  にあつては、理論上、 $\text{Li}$  は+1価、 $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Zn}$  は+2価、 $\text{B}, \text{Al}, \text{Co}, \text{Cr}$  は+3価、 $\text{Si}, \text{Ti}, \text{Sn}$  は+4価、 $\text{P}, \text{V}, \text{Sb}, \text{Nb}, \text{Ta}$  は+5価、 $\text{Mo}, \text{W}$  は+6価のイオンとなり、 $\text{LiM}_2\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$  又は  $\text{LiM}_2\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$  中に固溶する元素である。但し、 $\text{Co}, \text{Sn}$  については+2価の場合、 $\text{Fe}, \text{Sb}$  及び  $\text{Ti}$  については+3価の場合、 $\text{Mn}$  については+3価、+4価の場合、 $\text{Cr}$  については+4価、+6価の場合もあり得る。

【0023】 従つて、実際の正極活物質にみられるように、種々の結晶化学的な欠損が生ずる等して、一部のイオンの価数が変化して存在した場合には、置換元素  $M$  の平均価数が、複合置換前の遷移元素  $\text{Co}$  又は  $\text{Ni}$  の理論的な価数である3と合致しないような場合もあり得る。

【0024】 例えば、 $\text{Ti}$  は、+4価の状態に加え、+3価の状態でも比較的安定に存在することができるため、 $\text{Ti}$  がこのような混合原子価を有する状態で  $\text{LiM}_2\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$  又は  $\text{LiM}_2\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$  中に固溶している場合には、 $\text{Ti}$  の平均価数は+3～+4の間となる。また、 $\text{Fe}$  では、+2価と+3価が同等に安定であり、また、特定の化合物では+4価の状態が安定に存在することも知られているため、 $\text{Fe}$  の  $\text{LiM}_2\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$  又は  $\text{LiM}_2\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$  中での平均価数は、+2～+4の間にあることとなる。なお、同様に、 $\text{LiM}_2\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$  又は  $\text{LiM}_2\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$  中の酸素量についても、結晶構造を維持するための範囲内で欠損して、あるいは過剰に存在していてもかまわない。

【0025】 本発明において、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ ) における  $\text{Co}$  もしくは  $\text{Ni}$  の一部を複合置換する置換元素  $M$  の平均価数は3となるので、置換元素  $M$  には少なくとも+3価以外のイオンとなる元素が含まれることとなる。即ち、置換元素  $M$  の全てが3価のイオン価数を有す

る場合は本発明の複合置換からは除外される。

【0026】 このような複合置換を行った正極活物質を用いて電池を組み立てた場合には、内部抵抗の顕著な低減の効果が現れる。このことは、コバルト酸リチウムもしくはニッケル酸リチウムの骨格（イオン伝導に寄与するLiを除いた部分）における電子伝導性が向上し、これにより電池反応におけるLiイオンの挿入／脱離速度が早くなっていることに起因するものと考えられる。そして、この骨格における電子伝導性の向上は、複合置換により格子定数が小さくなっていることから考察すると、遷移元素Co又はNiどうし及び／又は置換元素Mが遷移金属元素である場合には置換元素Mと遷移元素Co又はNiとの間のd軌道が重なり易くなり、電子の移動がこのd軌道を利用して円滑に進みやすくなっていることに大きく依存しているものと推測される。

【0027】 また、複合置換を行った材料を用いて電池を組み立て、充放電を繰り返し行っても、複合置換を行わない材料を用いた場合に比べて劣化は認められないことから、複合置換によって骨格の安定性に悪影響がもたらされていることはないと考えられる。

【0028】 ところで、遷移元素Co又はNiの一部を他の一元素で置換する（以下、このような一元素での置換を「単元素置換」と呼ぶこととする。）場合と比較して、複合置換によれば、単元素置換において置換量以上に正極容量が低下するという問題も回避される。次に、この例を便宜上遷移元素MeをMnとした $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ により説明するが、本発明の $\text{LiCoO}_2$ や $\text{LiNiO}_2$ についても同様であることはいうまでもない。

【0029】  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ における $\text{Mn}^{3+}$ を2価以下の価数となる元素、例えば、 $\text{Li}^+$ 等の1価のイオンで単元素置換を行った場合には、 $\text{Mn}^{3+}$ との電荷の差である+2価分の電荷が不足することとなるため、物質の電気的中性を保つために、2個の $\text{Mn}^{3+}$ が $\text{Mn}^{4+}$ に変化することとなる。こうして結果的に、1個の $\text{Li}^+$ が $\text{Mn}^{3+}$ に代わって固溶することで、 $\text{Mn}^{3+}$ は3個ほど減少することとなる。

【0030】 ここで、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ においては、充電の際に $\text{Li}^+$ が脱離することによって生じた電荷の不足を、 $\text{Mn}^{3+}$ が $\text{Mn}^{4+}$ に変化して補償することで物質の電気的中性を保ち、放電の場合には逆の反応が起こるものと考えられている。つまり、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 中の $\text{Mn}^{3+}$ の量が正極容量を決定しており、この $\text{Mn}^{3+}$ に対応する量の $\text{Li}^+$ が充放電反応に寄与する。そのため、 $\text{Li}^+$ が結晶格子中から脱離し、もしくは結晶格子中に挿入されるためには、 $\text{Li}^+$ 以外の陽イオン、即ち、置換元素M及び／又は遷移元素Meが、価数変化を起こすことが必要となる。

【0031】 ところが、先の例においては、 $\text{Mn}^{3+}$ を置換した $\text{Li}^+$ は価数変化を起こさないで、 $\text{Mn}^{3+}$ は3個減少したままである。そのため、3個の $\text{Li}^+$ が充

放電反応に寄与しなくなる。つまり、結果的に置換量以上に正極容量が減少する問題を生ずる。このような問題は、+2価のイオンでの単元素置換についても同様である。

【0032】 一方、本発明の複合置換においては、置換元素Mを、Li、Fe、Mn、Ni、Mg、Zn、Si、Ti、Sn、P、V、Sb、Nb、Ta、Mo、W（以下、これらの置換元素Mを「減縮された範囲の置換元素群」という。）に絞り込み、これらの中から少なくとも2種類以上の元素を選ぶようにすると、電子伝導性の向上の効果に加えて、上述した元素置換量以上に正極容量が減少するという問題が回避される。

【0033】 つまり、+1価又は+2価のイオンと、+4～+6価のイオンを組み合わせると、+1価又は+2価のイオンを固溶させたことによって生じた正電荷の不足を、 $\text{Mn}^{3+}$ が $\text{Mn}^{4+}$ に変化して電荷を補償するのではなく、+4～+6価のイオンを固溶させて補償することにより、置換量以上に $\text{Mn}^{3+}$ の数を減少させて正極容量を減少させることなく、Mnの置換を行うことができることとなる。

【0034】 例えば、2個の $\text{Mn}^{3+}$ を1個の $\text{Li}^+$ と1個の $\text{V}^{5+}$ で置換した場合には、正極容量の減少は2個の $\text{Mn}^{3+}$ の減少分に止まり、1個の $\text{Mn}^{3+}$ を1個の $\text{Li}^+$ で単元素置換した場合の3個の $\text{Mn}^{3+}$ の減少量よりも、 $\text{Mn}^{3+}$ の減少量を少なくすることが可能となる。また、2個の $\text{Mn}^{3+}$ を1個の $\text{Mg}^{2+}$ と1個の $\text{Ti}^{4+}$ で置換した場合には、正極容量の減少は2個の $\text{Mn}^{3+}$ の減少分に止まり、2個の $\text{Mn}^{3+}$ を2個の $\text{Mg}^{2+}$ で置換した場合の4個の $\text{Mn}^{3+}$ の減少量より少ない。このように、 $\text{Mn}^{3+}$ の減少量は元素の置換量と同じとなり、従って、置換量を超えた正極容量の減少が起こることが回避される。

【0035】 なお、複合置換において、置換元素Mとして少なくともTiを含めると、電子伝導性の改善の効果が顕著に得られ、好ましい。また、Tiは正極容量の低下の防止にも有効に用いることができ、好ましい。

【0036】 上述した減縮された範囲の置換元素群中の元素を用いた複合置換を行った場合に得られる2種類以上の置換元素Mを含む $\text{LiM}_2\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 又は $\text{LiM}_2\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ において、残る遷移元素Co又はNiの一部を、更にB、Al、Co、Cr（ここで、Coは $\text{LiM}_2\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ に対してのみ適用される。）の中から選ばれた少なくとも1種以上の元素で置換してもよい。この場合には、最低3種類の元素による複合置換を行うこととなる。

【0037】 これらB、Al等の元素は、理論的には+3価のイオンとして $\text{LiM}_2\text{Co}_{1-z}\text{O}_2$ 又は $\text{LiM}_2\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ 中に存在する。但し、上述したように、実際の正極活物質において、そのイオン価数が必ずしも理論価数と一致している必要はない。+3価のイオンは $\text{Co}^{3+}$ 又は $\text{Co}^{3+}$ と1対1で置換するため、正極容量の減少は

置換量と同じであって置換量以上の正極容量の減少は起こらず、一方で、正極活物質自体の電子伝導性の向上に寄与する。

【0038】 次に、複合置換における置換量Zについて説明する。本発明においては、置換元素Mによる置換量Zと元の遷移元素Co又はNiの量Xとの比 $Z/X$ は、 $0.005 \leq Z/X \leq 0.3$ の条件を満足することが好ましい。 $Z/X$ が0.005未満では、正極活物質の抵抗は大きくは低下せず、また、サイクル特性の向上もほとんど現れない。つまり、複合置換の効果が現れない。一方、 $Z/X$ が0.3超では、正極活物質の合成において異相の生成が粉末X線回折法(XRD)により認められ、単相物質が得られなかった。電池において、このような異相は正極活物質の重量を増すだけで電池反応には寄与しないことから、その合成時の異相の生成と電池への混入を回避することが好ましいことはいうまでもない。

【0039】 また、本発明において、置換量Zは、 $0.005 \leq Z \leq 0.3$ の範囲、より好ましくは $0.05 \leq Z \leq 0.3$ の範囲とすることが好ましく、それぞれ好ましい置換量Zの範囲において、正極活物質の電子伝導性の向上の効果が顕著に現れ、好ましい。

【0040】 なお、複合置換後に、更にB、Al、Co、Crから選ばれた1種以上の元素による元素置換をも行った場合には、減縮された範囲の置換元素群から選択された置換元素Mの置換量Zと、B、Al等の置換量(wとする)との合計置換量( $Z+w$ )が、 $0.01 \leq Z+w \leq 0.5$ の関係を満たす必要がある。

【0041】 さて、本発明のリチウム二次電池に用いられる $LiM_zCo_{1-z}O_2$ 又は $LiM_zNi_{1-z}O_2$ は、所定比に調整された各元素(置換元素M及びLi、遷移元素Co又はNi)の塩及び/又は酸化物の混合物を、酸化雰囲気、 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲で、5時間～50時間かけて焼成することで合成され、こうして単相の生成物を得ることができる。ここで、酸化雰囲気とは、一般に炉内試料が酸化反応を起こす酸素分圧を有する雰囲気を指す。この場合、酸素分圧を10%以上とすることが好ましく、具体的には、大気雰囲気、酸素雰囲気等が該当する。

【0042】 なお、焼成温度が $600^\circ\text{C}$ 未満と低い場合には、焼成物のXRDチャートに原料の残留を示すピーク、例えばリチウム源として炭酸リチウム( $Li_2CO_3$ )を用いた場合には $Li_2CO_3$ のピークが観察され、単相生成物が得られない。一方、焼成温度が $1000^\circ\text{C}$ より高い場合には、目的とする結晶系の化合物以外に、高温相が生成し、単相生成物が得られなくなる。

【0043】 また、焼成を2回以上に分けて行ってもよい。この場合には、次段階での焼成温度を前段階の焼成温度よりも高くして行うことが好ましく、最終焼成の焼成条件を、酸化雰囲気、 $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 、5時

間～50時間とする。こうして、例えば2回焼成の場合に、2回目の焼成温度を1回目の焼成温度以上として合成を行った場合に得られる生成物は、この2回目の焼成温度及び焼成時間という条件を用いて1回の焼成を行って得られる生成物よりも、XRDチャート上でのピーク形状が鋭く突出し、結晶性の向上が図られる。

【0044】 各元素の塩は特に限定されるものではないが、原料として純度が高くしかも安価なものを使用することが好ましいことはいうまでもない。従って、昇温時や焼成時に有害な分解ガスが発生しない炭酸塩、水酸化物、有機酸塩を用いることが好ましい。但し、硝酸塩や塩酸塩、硫酸塩等を用いることができないわけではない。一般的に、 $LiCoO_2$ や $LiNiO_2$ の合成においては、原料として酸化物でなく塩を用いることにより合成温度を下げる事が知られている。なお、Li原料については、通常、酸化物 $Li_2O$ は化学的に不安定なために使用されることは少ない。

【0045】 以上の通り、本発明の複合置換を行うことにより、正極活物質の電子伝導性の改善が図られて好ましい電気的特性を有するようになり、電池の内部抵抗が低減される。また、従来、単元素置換で問題となっていた元素置換量以上に正極容量が減少する問題が解決され、正極容量の減少は元素置換量と同等に抑えられる。

【0046】 このような内部抵抗の低減と正極容量の確保、サイクル特性の向上が図られた電池は、特にEVやHEVのモータ駆動用電源として用いた場合に、所定の加速性能、登坂性能といった走行性能が維持され、また、一充電当たりの継続走行距離が長く保たれるという優れた効果が得られる。

【0047】 なお、電池の作製に当たって使用される他の材料は、特に限定されるものではなく、従来公知の種々の材料を用いることができる。例えば、負極活物質としては、ソフトカーボンやハードカーボンといったアモルファス系炭素質材料や、高黒鉛化炭素質材料等の人造黒鉛、あるいは天然黒鉛といった炭素質材料が用いられる。

【0048】 また、有機電解液としては、エチレンカーボネート(EC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)といった炭酸エステル系のもの、プロピレンカーボネート(PC)やγ-ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル等の有機溶媒の単独溶媒もしくは混合溶媒に、電解質としての $LiPF_6$ や $LiBF_4$ 等のリチウム錯体フッ素化合物、あるいは $LiClO_4$ といったリチウムハロゲン化物等を1種類もしくは2種類以上を溶解したものをを用いることができる。

【0049】

【実施例】 続いて、本発明において最も顕著な効果の得られる置換元素MとしてTiを含む2種類の元素による複合置換を主な実施例として、その実験結果に基づ

き、以下に説明する。

【0050】（正極活物質  $\text{LiMzCo}_{1-z}\text{O}_2$  と  $\text{LiMzNi}_{1-z}\text{O}_2$  の合成）出発原料として、市販の  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{TiO}_2$  を用いて、表 1 及び表 2（内部抵抗率測定用正極活物質）に示す実施例各種の組成となるように、秤量、混合した。そして、 $\text{LiMzCo}_{1-z}\text{O}_2$  については大気雰囲気中、 $900^\circ\text{C}$  で 20 時間焼成して合成を行い、一方、 $\text{LiMzNi}_{1-z}\text{O}_2$  については酸素雰囲気中、 $750^\circ\text{C}$  で 20 時間焼成 \*

\*することにより合成した。また、表 1 及び表 2 に併記されるように、添加元素を添加しない  $\text{LiCoO}_2$  と  $\text{LiNiO}_2$  並びに単元素置換による比較例に係る試料も同様の条件により合成した。作製したこれら実施例及び比較例の各種の正極活物質は、XRD により単相であることを確認した。

【0051】

【表 1】

	正極活物質組成	コインセルの 内部抵抗率(%)
比較例 1	$\text{LiCoO}_2$	100
実施例 1	$\text{Li}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.005}\text{Co}_{0.995}\text{O}_2$	86
実施例 2	$\text{Li}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	69
実施例 3	$\text{Li}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_2$	65
実施例 4	$\text{Li}(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$	73
実施例 5	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.005}\text{Co}_{0.995}\text{O}_2$	88
実施例 6	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	63
実施例 7	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.25}\text{Co}_{0.75}\text{O}_2$	59
実施例 8	$\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_2$	67
比較例 2	$\text{LiMg}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	90
比較例 3	$\text{LiTi}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	87
比較例 4	$\text{LiNi}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{O}_2$	94

【0052】

【表 2】

	正極活物質組成	コインセルの 内部抵抗率(%)
比較例 5	$\text{LiNiO}_2$	100
実施例 9	$\text{Li}(\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})_{0.005}\text{Ni}_{0.995}\text{O}_2$	91
実施例 10	$\text{Li}(\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}_2$	77
実施例 11	$\text{Li}(\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})_{0.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_2$	72
実施例 12	$\text{Li}(\text{Li}_{0.33}\text{Ti}_{0.67})_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$	80
比較例 6	$\text{LiTi}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}_2$	93
比較例 7	$\text{LiLi}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}_2$	110

【0053】（電池の製造）まず、作製した種々の正極活物質を用いて、正極活物質と導電材たるアセチレンブラック粉末と結着材たるポリフッ化ビニリデンを、重量比で 50 : 2 : 3 の比で混合し、正極材料を作製した。その正極材料 0.02 g を  $300 \text{ kg/cm}^2$  の圧力で直径 20 mm  $\phi$  の円板状にプレス成形し、正極とした。次に、試験目的に応じて下記の通り、2 種類コインセルを作製した。つまり、表 1、表 2 記載の内部抵抗率測定用コインセルは、前述の通りに作製した正極と、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートが等体積比で混合された有機溶媒に電解質としての  $\text{LiPF}_6$  を 1 mol/L の濃度となるように溶解して作製した電解液と、

カーボンからなる負極、及び正極と負極を隔てるセパレータとを用いて作製した。

【0054】（電池の内部抵抗の測定方法とその結果）表 1、表 2 記載の各種正極活物質を用いて、上述の通りに作製したコインセルについて、正極活物質の容量に応じて 1 C レートの定電流一定電圧で 4.1 V まで充電し、同じく 1 C レートの定電流で 2.5 V まで放電させる充放電試験を 1 サイクルのみ行い、充電終了後の休止状態での電位と、放電開始直後での電位との差（電位差）を放電電流で除することにより、電池の内部抵抗を求めた。そして、単元素置換及び複合置換を行った正極活物質を用いた電池の内部抵抗を、それぞれ元素置換を

行わない元の化合物 ( $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ ) を用いた電池の内部抵抗で除した値を内部抵抗率と規定した。従って、内部抵抗率の値が小さいほど、内部抵抗の低減の効果が大きいこととなる。その結果を表 1、表 2 にそれぞれ並記した。

【0055】 表 1 から、 $\text{LiCoO}_2$  について、単元素置換を行った比較例 2～4 と比較すると、複合置換を行った実施例 1～8 において、内部抵抗率の低減が顕著に現れることが確認された。そして、実施例 2～4 及び実施例 6～8 に示されるように、置換量  $Z$  が  $0.1 \leq Z \leq 0.3$  の範囲で、顕著な内部抵抗低減の効果が現れている。

【0056】 基礎となる材料に  $\text{LiNiO}_2$  を用いた場合の単元素置換並びに複合置換による内部抵抗率の値は、 $\text{LiCoO}_2$  を用いた場合に類似しており、単元素置換を行った比較例 6・7 と比較すると、複合置換を行った実施例 9～12 において、内部抵抗率が大きく低減し、特に、実施例 10～12 に示されるように、置換量  $Z$  が  $0.05 \leq Z \leq 0.3$  の範囲で、内部抵抗低減の効果が大きく現れている。

【0057】 これらの結果を受けて、 $\text{Li}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cr}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}$ 、 $\text{Ta}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$  の中から選んだ少なくとも 2 種類以上の元素による複合置換を行い、上述した方法と同様の方法によって、正極活物質の作製から内部抵抗の測定までを行ったところ、表 1 に示した複合置換の場合と同様の傾向が確認された。

【0058】

- 10 【発明の効果】 上述の通り、本発明のリチウム二次電池によれば、正極活物質として、コバルト酸リチウムもしくはニッケル酸リチウムにおける遷移元素を複合置換して得られた電子伝導性の向上した低抵抗な材料が用いられているため、電池の内部抵抗の大幅な低減が実現される。また、本発明によれば、元素置換量を超えた正極容量の減少が抑制される。これにより、本発明のリチウム二次電池は、大出力、高容量であると共に、充放電サイクル特性が改善されて良好であり、しかも充放電時のエネルギー損失が少なくなるという極めて優れた効果を奏する。
- 20